(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/106146 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: B22F 3/105, C04B 35/64

B29C 67/00,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE03/02011

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Juni 2003 (16.06.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

18. Juni 2002 (18.06.2002)

202 20 325.5 103 13 452.2

26. März 2003 (26.03.2003)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestr. 225, 70567 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFER, Rolf

[DE/DE]; Am Nohl 9, 89173 Lonsee (DE). SHEN, Jialin [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 46, 89134 Blaustein (DE).

(74) Anwalt: DAIMLERCHRYSLER AG; Intellectual Property Management, Wilhelm-Runge-Str. 11, HCP U800, 89081 Ulm (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

dille leurz hour Teolykert

(54) Title: LASER SINTERING METHOD WITH INCREASED PROCESS PRECISION, AND PARTICLES USED FOR THE

(54) Bezeichnung: LASERSINTERVERFAHREN MIT ERHÖHTER PROZESSGENAUIGKEIT UND PARTIKEL ZUR VER-WENDUNG DABEI

(57) Abstract: In the rapid prototyping method of selective laser sintering, temperature gradients occur inside and between individual layers, leading to component deformation which is intolerable at least for high-quality components. The aim of the invention is to provide a method for selective laser sintering, whereby the temperature inside the built-up particle cake is as homogeneous as possible. To this end, particles containing at least one material having a maximum softening temperature of approximately 70° C are used.

(57) Zusammenfassung: Bei dem Rapid Prototyping Verfahren des Selektiven Lasersinterns treten Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, die zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchem die Temperatur innerhalb des aufgeschüteten Partikelkuchens möglichst homogen ist. Dieses Aufgabe wird dadurch gelöst, dass Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur nicht mehr als circa 70° C betragt.



Lasersinterverfahren mit erhöhter Prozessgenauigkeit und Partikel zur Verwendung dabei

Die Erfindung betrifft ein Selektives Lasersinterverfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 7 und Partikel zur Verwendung dabei gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1. Derartige Verfahren und Partikel sind bereits aus der DE 690 31 061 T2 bekannt.

Selektives Lasersintern (SLS, Selective Laser Sintering) ist ein Rapid-Prototyping-Verfahren, bei dem eine in einen Bauraum absenkbare Plattform (Bauraumboden) eine Partikelschicht trägt, die durch einen Laserstrahl in ausgewählten Bereichen erhitzt wird, so dass die Partikeln zu einer ersten Schicht verschmelzen. Anschließend wird die Plattform um etwa 20 bis 300 µm (je nach Partikelgröße und -art) nach unten in den Bauraum gesenkt und eine neue Partikelschicht aufgebracht. Der Laserstrahl zeichnet wieder seine Bahn und verschmilzt die Partikeln der zweiten Schicht miteinander sowie die zweite mit der ersten Schicht. Auf diese Weise entsteht nach und nach ein vielschichtiger Partikelkuchen und in ihm ein Bauteil, zum Beispiel eine Spritzgussform.

1.0

15

20

25

Innerhalb des Bauraums erfahren bestimmte Bereiche - abhängig von der Geometrie des herzustellenden Bauteils - für einen längeren oder kürzeren Zeitraum eine Erwärmung durch den Laserstrahl während andere gar nicht erwärmt werden. Außerdem wird nur die jeweils oberste Partikelschicht durch den Laser erwärmt, die unteren Schichten geben die aufgenommene Wärme an ihre Umgebung und kühlen ab. Die Folge sind inhomogene Temperaturverteilungen und thermische Spannungen innerhalb des Partikelkuchens, die zu Bauteilverzug führen können.

Bereits in der DE 690 31 061 T2 wird vorgeschlagen, die Partikelschichten vorzuheizen, so dass der Energiestrahl nur noch eine geringe Menge Energie einbringen muss, um die Partikeln zu verbinden. Gleichzeitig bewirkt diese Maßnahme, dass die Temperaturdifferenzen zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Teilen einer Schicht verringert werden – auch wenn dies in der DE 690 31 061 T2 nicht offenbart ist.

15

10

Es treten jedoch weiterhin Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, wobei insbesondere die erstgenannten zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist.

20

25

30

Als Korrekturmaßnahme wird daher in der DE 101 08 612 Al vorgeschlagen mittels einer segmentierten Bauraummantelheizung den üblichen dreidimensionalen Temperaturgradienten zwangsweise durch einen annähernd eindimensionalen (in Richtung auf den Bauraumboden) zu ersetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren sowie Partikeln zum selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchen die Temperatur innerhalb des aufgeschütteten Partikelkuchens möglichst homogen ist.

Diese Aufgabe wird gelöst, in dem die absolute Temperaturdifferenz zwischen den bestrahlten Bereichen und deren Endtemperatur, also der Raumtemperatur, durch die Verwendung geeigneter Materialen gesenkt wird. Geeignete Materialen sind solche, die eine Erweichungstemperatur von weniger als circa 70°C aufweisen. Dabei ist der Begriff Erweichungstemperatur nicht eng auszulegen, sondern dem Fachmann ist klar, dass darunter eine Temperatur zu verstehen ist, bei der die Partikeln eine Bindung mit angrenzenden Partikeln eingehen. Dazu kann ein teilweises Schmelzen erforderlich sein, aber z.B. bei Polymeren kann auch ein Erweichen (unterhalb der Glasübergangstemperatur) genügen oder es ist auch denkbar, dass die Aktivierungsenergie für eine chemische Bindung überschritten wird.

Die Erfindung ist in Bezug auf die zu verwendenden Partikeln und das zu schaffende Verfahren durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 7 wiedergegeben. Die weiteren Ansprüche enthalten vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen.

Die Aufgabe wird bezüglich der zu schaffenden Partikeln erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass sie zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern (SLS) geeignet sind (also ihr Durchmesser kleiner als circa $300\mu\mathrm{m}$ ist) und sie enthalten

- einen Kern aus mindestens einem ersten Material

10

20

30

35

- eine mindestens teilweise Beschichtung des Kerns mit einem zweiten Material,
- 25 (weitere Komponenten sind optional)
 wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material,
 und die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger
 als circa 70° C beträgt.

Geeignete zweite Materialien können Legierungen mit niedriger Erweichungstemperatur sein, die z.B. in Schmelzsicherungen (vgl. z.B. JP2001143588A) verwendet werden, außerdem gesättigte lineare Carbonsäuren mit Kettenlänge \geq 16 (z.B. Heptadecansäure, Schmelzpunkt 60-63°C) oder auch Polymere im weitesten Sinne (vgl. nachfolgende Definition und Beispiele).

Die Erweichungstemperatur des zweiten Materials von circa 70° C oder weniger ermöglicht im Vergleich zu bisher verwendeten Partikeln das Lasersintern bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und somit auch eine wesentlich niedrigere Temperaturdifferenz zwischen bestrahlten Partikeln und der üblichen Raumtemperatur in der Größenordnung von 20° C. Versuche zeigen, dass mit der niedrigeren maximalen Temperaturdifferenz auch die Temperaturhomogenität des gesamten Bauraums verbessert wird.

10

15

20

Materialien mit wesentlich höheren Erweichungstemperaturen bedingen größere Temperaturinhomogenitäten und somit geringere Bauteilgenauigkeit, die für Präzisionsanwendungen nicht mehr ausreicht. Materialien mit wesentlich niedrigeren Erweichungstemperaturen können nur vergleichsweise aufwendig über längere Zeit gelagert werden, da sichergestellt werden muss, dass sie sich nicht unbeabsichtigt verbinden. Im Sommer sind jedoch Temperaturen von über 30°C im Schatten und von über 50°C in der Sonne auch in Deutschland erreichbar und deshalb könnte es zu unbeabsichtigten Materialerweichungen und -verbindungen kommen. Daher ist es vorteilhaft zweite Materialien mit Erweichungstemperaturen > 30°C, vorzugsweise größer 50°C, zu verwenden.

Als weiteren Vorteil ermöglicht die Verwendung erfindungsgemäßer Partikeln eine wesentlich größere Prozessgeschwindigkeit. Die üblichen SLS-Vorrichtungen sind weiter verwendbar (vgl. z.B. DE 102 31 136 A1) aber aufgrund der niedrigeren Erweichungstemperaturen ist zum Sintern nur ein wesentlich niedrigerer Energieeintrag erforderlich. Dieser ist bei gleicher Laserleistung mit höherer Verfahrgeschwindigkeit des Laserscanners und somit höherer Prozessgeschwindigkeit erzielbar. Außerdem kühlt das gesinterte Bauteil wesentlich schneller auf Raumtemperatur ab.

WO 03/106146 PCT/DE03/02011

Die Herstellung der Beschichtung kann nach den üblichen Beschichtungsverfahren für Pulverpartikel erfolgen. Bevorzugt wird die Beschichtung in einem Wirbelschichtreaktor oder einem Sprühtrockner aufgebracht.

5

10

Im Wirbelschichtreaktor werden die Kerne fluidisiert (verwirbelt) und es erfolgt eine Zufuhr des zweiten Materials durch Einsprühen oder Verdüsen einer Lösung (in einem geeigneten Lösungsmittel), Suspension oder Dispersion. Ebenso kann das zweite Material aber auch als Feststoff in gleicher Weise wie das Pulvermaterial zudosiert werden und mit den Kernen agglomerieren.

Je nach Verweilzeit des Partikelmaterials in der Beschichtungsvorrichtung können die Partikeln (eines einzelnen erstem Materials oder eines Materialgemisches) einzeln beschichtet werden, oder mittels des zweiten Materials als Binderphase zu Granulaten aufgebaut werden. Die Schichtdicke der aufgetragenen Beschichtung lässt sich beispielsweise über die Konzentration des zweiten Materials in der eingesprühten Lösung /Suspension/Dispersion, die Verweilzeit und die Temperatur im Reaktor, beziehungsweise Sprühtrockner einstellen. Bevorzugte Schichtdicken liegen zwischen 0,1 und 10 Prozent der mittleren Partikelradien.

25

30

35

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polymer, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer. Dabei ist der Begriff Polymer wieder weit auszulegen. Er beschränkt sich nicht nur auf die typischen Kunststoffe, sondern umfasst auch Polyolefine (Wachse), Polysäuren und -Basen, metallorganische Polymere, Polymerblends und Polymere im weitesten Sinne, deren Erweichungstemperaturen nicht über 70°C liegen. Vorteilhaft ist es, wenn diese bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen. Die so definierte Gruppe ist ausreichend groß, um

für beliebige Kernmaterialien chemisch und/oder physikalisch angepasste Beschichtungen auswählen zu können. So kann beispielweise die Polarität gezielt ausgewählt werden oder auch die sterische Polymerstruktur. Für spezielle Anforderungen kann die Beschichtung jedoch weitere Komponenten aufweisen, z.B. Tenside zur Verbesserung der Fließeigenschaften, Haftvermittler zum Kern, Mikrosinterpartikeln für einen zweiten Sinterschritt und weitere Bestandteile.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfin-10 dungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polyvinylacetal, vorzugsweise ein Polyvinylbutyral (PVB). Einerseits kann anhand des Acetalisierungsgrades die Erweichungstemperatur gezielt ausgewählt werden (Es gibt eine Reihe ungeeigneter Polyvinylacetale und -butyrale mit Erweichungstemperatu-15 ren über 100°C, aber auch eine große Zahl geeigneter mit Erweichungstemperaturen unter 70°C. Andererseits sind die Polyvinylacetale in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und somit ist ein so verbundenes Bauteil grundsätzlich sehr haltbar. Andererseits ist es für den Feinguß, insbeson-20 dere von Kernen, geeignet, da es nahezu ohne Restasche ausbrennbar ist. Generell ist es für eine Feingußanwendung der SLS-Bauteile vorteilhaft, wenn die Beschichtung zumindest restaschearm ist.

25

30

Weitere geeignete Beschichtungsmaterialen sind in geeigneten Datenbanken wie BEILSTEIN oder GMELIN zu finden: So eignen sich Poly(alkylen-di- oder -tri-sulfide), z.B. Poly(methylen-trisulfide) mit Erweichungstemperaturen zwischen 55 und 70°C, Poly(ethylenglykole), insbesondere Poly(ethylenglykol)amine oder -amide mit Erweichungstemperaturen zwischen 50 und 65°C, oder auch Copolymere aus Ethylen und linearen Alken(di,tri)-olen mit Kettenlänge \geq 8 (z.B. Poly(ethylen-co-10-undecen-1-ol), Schmelzpunkt circa 66°C).

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels ist die Beschichtung nicht hygroskopisch, vorzugsweise hydrophob. Dies gewährleistet, dass die Partikeln nur wenig oder gar kein Wasser aufnehmen und somit über lange Zeit lagerfähig sind ohne unbeabsichtigt zu verklumpen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen
Partikels enthält der Kern mindestens ein Element aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer. Dabei sind die Begriffe wieder weit auszulegen. Metall umfasst auch Halbmetalle,
Keramik auch Sand und Ähnliches, und Polymer gemäß der vorherstehenden Definition. Partikeln mit derartigen Kernen und
vorstehend beschriebenen Beschichtungen ermöglichen die SLSHerstellung von Bauteilen mit praktisch beliebigen physikalischen, insbesondere mechanischen Eigenschaften.

Für Feingußanwendungen sind insbesondere Partikeln mit einem Polymethacrylat-Kern, vorzugsweise Polymethylmethacrylat-(PMMA)-Kern, und einer Polyvinylacetal-, vorzugsweise Polyvinylbutyral-, Beschichtung vorteilhaft, da derartige Partikeln nahezu restaschefrei ausbrennbar sind.

Vorteilhaft ist es auch, wenn der Kern mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester Verbindung enthält. Dabei kann es sich um mindestens zwei Teile desselben Gruppenelementes oder verschiedener Gruppenelemente handeln. Die Teile können lose verbunden sein (Agglomerat) oder fest (Beschichtung/Legierung/Chemische Verbindung, etc.). Dadurch werden die Auswahlmöglichkeiten hinsichtlich physikalischer Eigenschaften des herzustellenden SLS-Bauteils weiter erhöht.

Die Aufgabe wird bezüglich des zu schaffenden SLS-Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass es folgende Schritte aufweist:

- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,
- Wiederhohlen der Schritte des Auftragens und des Bestrahlens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,
- 15 wobei

5

10

20

25

- Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70°C beträgt.
- Dadurch werden die vorstehend genannten Vorteile hinsichtlich der Homogenität des Temperaturgradienten und der daraus resultierenden Bauteilqualität sowie der Prozeßgeschwindigkeit erzielt. Diese Vorteile treten nicht nur bei erfindungsgemäßen Partikeln auf, sondern auch bei Partikeln, die nur aus einem einzigen Material bestehen oder homogen zusammengesetzt sind, solange sie nur mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C beträgt.
- Bei erfindungsgemäßen Partikeln ist es insbesondere in Hinsicht auf die Bauteilgenauigkeit vorteilhaft, wenn die eingekoppelte Strahlungsenergie derart bemessen ist, dass sie nur zur Erweichung der Beschichtung und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen.

Vorteilhaft ist es auch, wenn zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikelschicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein Temperaturniveau von circa 2-3°C unter der niedrigsten Erweichungstemperatur der verwendeten Partikelmaterialien. Dadurch werden Temperaturinhomogenitäten innerhalb einer Schicht und von dieser ausgehend weiter reduziert. Ebenso wird die einzutragende Laserleistung weiter reduziert.

5

15

2.5

30

35

Für höchste Präzisionsanforderungen kann zusätzlich eine seg-10 mentierte Bauraumheizung gemäß der DE 101 08 612 A1 eingesetzt werden.

Mit verbundenen erfindungsgemäßen Partikeln und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Gegenstände weisen in Ihrer Ist-Geometrie nur minimale schwindungsbedingte Abweichungen gegenüber ihrer vorgegebenen Soll-Geometrie auf.

Nachfolgend werden anhand der Figuren 1 und 2 sowie mehrerer 20 Ausführungsbeispiele das erfindungsgemäße Partikel und das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert:

Figur 1 zeigt nicht maßstabsgerecht die erfindungsgemäßen Partikeln gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel. Diese werden in einem ansonsten üblichen Lasersinter-Verfahren zur Herstellung von Gegenständen verwendet. Die Partikeln weisen einen Kern 1 aus einem PMMA mit einer Erweichungstemperatur von circa $124\,^{\circ}$ C und eine Beschichtung 2 aus einem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa $66\,^{\circ}$ C aufweisen. Der Laserstrahl wird so geführt (Leistung \approx 10 Watt (bei geringen Festigkeitsanforderungen auch weniger), Vorschubgeschwindigkeit \approx 5 m/s, Laserspotdurchmesser \approx 0,4 mm), dass die eingekoppelte Strahlungsenergie zur Erweichung der Beschichtung 2 und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen. Die Partikeln ha-

ben einen mittleren Durchmesser von circa 35 μm , wobei die Beschichtung eine Dicke von circa 0,3 bis 0,7 μm aufweist.

Bei einem derartigen Verfahren unter Verwendung dieser Partikeln erfolgt die Verbindung der Partikeln nur über die oberflächlich erweichten Beschichtungen. Es treten nur geringe
Temperaturinhomogenitäten auf, die eine geringe Schwindung
und somit hohe Bauteilgenauigkeit bewirken. Vgl. Fig. 2, in
welcher die verbundenen Partikeln 1' schraffiert dargestellt
sind. Die aus Gründen der besseren Darstellbarkeit verdickten, nicht maßstabsgerechten Beschichtungen wurden in den
Verbindungsbereichen gerade soweit oberflächlich erweicht,
dass eine Verbindung der Partikeln erfolgte.

Die Genauigkeit wird noch weiter erhöht, wenn die Partikelschichten auf circa 60°C vorgewärmt werden, da sich dann die Temperaturinhomogenitäten noch deutlich weiter verringern. Die Laserleistung und/oder Vorschubgeschwindigkeit wird entsprechend angepasst. Die Vorwärmung erfolgt mittels einer IR-Bestrahlung der Oberfläche oder bei noch höheren Genauigkeitsanforderungen mittels der segmentierten Mantelheizung gemäß der DE 101 08 612 Al.

Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel werden 1-komponentige Partikeln aus reinem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa 66°C und einem mittleren Durchmesser von circa 80 µm verwendet. Partikeln mit mittleren Durchmessern von circa 50 - 100 µm sind ebenfalls geeignet. Die dabei entstehenden Bauteile weisen geringere mechanische Belastbarkeit auf und sind vorwiegend als Modelle oder auch als sog. verlorene Kerne insbesondere bei Feingussanwendungen einsetzbar.

2.5

30

35

Für Anwendungen, die höheren physikalischen, insbesondere mechanischen Anforderungen entsprechen müssen, werden Partikeln mit metallischen und/oder keramischen Kernen und vorzugsweise ebenfalls metallischen Beschichtungen eingesetzt. Als Be-

schichtungen eignen sich dabei vor allen Legierungen, insbesondere ungiftige Wismut-Blei-Indium-Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt, die dem Fachmann z.B. als Schmelzsicherungen gemäß der JP2001143588A bekannt sind oder Löt-Legierungen wie beispielsweise die Wismut-Blei-Zinn Legierung PAD-165-851 der Stan Rubinstein Assoc., Foxboro, MA 02035 USA (vgl. http://www.sra-solder.com/pastesp.htm).

Bei metallischen Partikeln liegen die mittleren Durchmesser vorzugsweise bei 40-150 μm , für besondere Genauigkeitsanforderungen auch darunter, bei keramischen Partikeln meist unter 150 μm , vorzugsweise bei 15 bis 40 μm , für besondere Anforderungen auch bis zu 5 μm .

Patentansprüche

- Partikel zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern (SLS)
 - enthaltend
- 5 einen Kern 1 aus mindestens einem ersten Material
 - eine mindestens teilweise Beschichtung 2 des Kerns 1 mit einem zweiten Material,

wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material,

- dadurch gekennzeichnet,

 dass die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger als circa 70°C beträgt.
- 2. Partikel nach Anspruch 1
 15 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung 2 ein Polymer, vorzugsweise ein
 thermoplastisches Polymer, enthält.
- 3. Partikel nach Anspruch 2
 20 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung 2 ein Polyvinylacetal, vorzugsweise
 ein Polyvinylbutyral, enthält.
- 4. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 da durch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung 2 nicht hygroskopisch,
 vorzugsweise hydrophob ist.

5. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dad urch gekennzeichnet, dass der Kern 1 mindestens ein Element aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer enthält.

5

10

15

- 6. Partikel nach Anspruch 5,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass der Kern 1 mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester
 Verbindung enthält.
 - 7. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes mittels SLS aufweisend folgende Schritte:
 - Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
 - Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden

20 werden,

- Wiederhohlen der Schritte des Auftragens und des Bestrahlens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,
- 25 dadurch gekennzeichnet,
 - dass Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C beträgt.

30

8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet
werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikelschicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein
Temperaturniveau von circa 2-3° C unter der niedrigsten
Erweichungstemperatur der verwendeten Partikelmaterialien.

5

10 10. Gegenstand aus miteinander verbundenen Partikeln, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wurde und/oder dass er mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 7 bis 9 hergestellt wurde.

Internatio plication No PCT/DE 03/02011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B29C67/00 B22F3/105 CO4B35/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B29C B22F C04B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	evant passages Relevant to claim No.		
Χ	FR 2 803 243 A (ASS POUR LES TRANSFERTS DE TEC) 6 July 2001 (2001-07-06) page 1, line 7 - line 25 page 3, line 3 - line 5 claims 1,7,13,14	1,2,4,5, 7,8,10		
X	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK; MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24 February 1999 (1999-02-24) paragraphs '0008!,'0016!,'0045!; figure 1	1-5		
A	US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET AL) 4 June 2002 (2002-06-04) column 5, line 61 - line 67 -/	1-10		

Y Further documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are listed in annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 October 2003	24/10/2003
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Pierre, N

Internati plication No PCT/DE 03/02011

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where expropriate, of the relevant passages A	
31 July 1990 (1990-07-31) column 6, line 14 -column 7, line 57; figures 1,2,10 US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46	Relevant to claim No.
11 July 1995 (1995-07-11) column 3. line 55 -column 4, line 46	1-10
	1-10

information on patent ramily members

Internation pplication No
PCT/DE 03/02011

				PUI/DE C	0,0001
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2803243	Α	06-07-2001	FR	2803243 A1	06-07-2001
EP 0897745	A	24-02-1999	JP AU EP US JP WO	10202082 A 1673797 A 0897745 A1 6210625 B1 10258223 A 9730782 A1	04-08-1998 10-09-1997 24-02-1999 03-04-2001 29-09-1998 28-08-1997
US 6401001	B1	04-06-2002	NONE	tang kalan apah apah dapah dalah dalah dalah pada daniy pada basa pada basa basa basa basa basa basa basa b	
US 4944817	A	31-07-1990	UAAAACDDDDDEEEEJUUUUUUUAAAAAAAAABBCDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDD	4863538 A 155381 T 160960 T 643700 B2 6206590 A 2024592 A1 9018138 U1 69031061 D1 69031061 T2 69031808 D1 69031808 T2 714725 T3 0416852 A2 0714725 A1 2104588 T3 2111408 T3 3183530 A 5431967 A 5382308 A 5156697 A 5147587 A 5182170 A 5284695 A 5296062 A 116179 T 138294 T 138294 T 138293 T 603412 B2 1046688 A 659289 B2 3524193 A 632195 B2 6834690 A 47343 A3 8707510 A 1284868 C 3750931 D1 3751818 D1 3751818 D1 3751818 D1 3751818 D1 3751818 T2 3751819 T2 8718128 U1 287657 T1 329888 A 0287657 A1 0542729 A2	05-09-1989 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 11-07-1995 17-01-1995 20-10-1992 26-01-1993 08-02-1994 22-03-1994 22-03-1994 15-06-1996 15-06-1996 15-11-1990 06-05-1988 11-05-1995 13-05-1993 17-12-1992 14-03-1991 15-06-1996 21-02-1989 18-06-1991 09-02-1995 11-05-1995 27-06-1996 26-09-1996 26-09-1996 26-09-1996 26-09-1996 18-08-1994 15-08-1998 26-10-1988 19-05-1993

information on patent family members

Internation pplication No PCT/DE 03/02011

Patent document cited in search report	PL	ublication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4944817	A		EP	053824	4 A2	21-04-1993
			FI	88288	1 A ,B,	16-06-1988
			HK	19479		01-11-1996
US 5431967	A 1	 1-07-1995	US	529606	2 A	22-03-1994
			US	507686	9 A	31-12-1991
			US	494481	.7 A	31-07-1990
			US	538230	18 A	17-01-1995
			US	528469	5 A	08-02-1994
			US	515669	7 A	20-10-1992
			US	518217	'0 A	26-01-1993
			AT	15538		15-08-1997
			AT	16096	50 T	15-12-1997
			AU	64370	00 B2	25-11 - 1993
			AU	620659		14-03-1991
			CA	202459		06-03-1991
			DE	901813		08-02-1996
			DE	6903106		21-08-1997
			DE	6903106		30-10-1997
			DE	6903180		22-01-1998
			DE	6903180		02-04-1998
			DK		25 T3	10-08-1998
			EP	041689		13-03-1991
			EP	07147		05-06-1996
			ES	210458		16-10-1997
			ES	211140		01-03-1998
			JP	31835		09-08-1991
			US	51475	37 A	15-09-1992

Interna Aktenzeichen PCT/DE 03/02011

a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 B29C67/00 B22F3/105 C04B35/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B29C B22F C04B B01J

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN							
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.					
Х	FR 2 803 243 A (ASS POUR LES TRANSFERTS DE TEC) 6. Juli 2001 (2001-07-06) Seite 1, Zeile 7 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 3 - Zeile 5 Ansprüche 1,7,13,14	1,2,4,5, 7,8,10					
Х	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK; MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Absätze '0008!,'0016!,'0045!; Abbildung 1	1-5					
А	US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET AL) 4. Juni 2002 (2002-06-04) Spalte 5, Zeile 61 - Zeile 67 -/	1-10					

entnehmen	
A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolfidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Oktober 2003	24/10/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Pierre, N

X Siehe Anhang Patentfamilie

Internatio Aktenzeichen
PCT/DE 03/02011

		PCI/DE U3/	02011
C.(Fortsetzı	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		Betr. Anspruch Nr.
Kalegorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen	den i elle	Sett. Alispidol Mi.
A	US 4 944 817 A (BARLOW JOEL W ET AL) 31. Juli 1990 (1990-07-31) Spalte 6, Zeile 14 -Spalte 7, Zeile 57; Abbildungen 1,2,10		1-10
A	Abbildungen 1,2,10 US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11. Juli 1995 (1995-07-11) Spalte 3, Zeile 55 -Spalte 4, Zeile 46 Spalte 10, Zeile 16 -Spalte 12, Zeile 7		1-10

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internal Aktenzeichen
PCT/DE 03/02011

					101,02	03/02011
	echerchenbericht rtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR	2803243	A	06-07-2001	FR	2803243 A1	06-07-2001
EP	0897745	А	24-02-1999	JP AU EP US JP WO	10202082 A 1673797 A 0897745 A1 6210625 B1 10258223 A 9730782 A1	04-08-1998 10-09-1997 24-02-1999 03-04-2001 29-09-1998 28-08-1997
 US	6401001	B1	04-06-2002	KEINE	n ayang salah dapan dapan untuk palap banya kadan amum badan penda katan bahah dapa bahah	space, paper bases dates after a state paper paper. State from paper state and the sta
	4944817	A	31-07-1990	UATTUUAEEEBJUUUUUUUUUAAAAAAAABBCDDDDDDDDDDDDDDDDDDDD	4863538 A 155381 T 160960 T 643700 B2 6206590 A 2024592 A1 9018138 U1 69031061 D1 69031808 D1 69031808 T2 714725 T3 0416852 A2 0714725 A1 2104588 T3 2111408 T3 3183530 A 5431967 A 5382308 A 5156697 A 5182170 A 5284695 A 519662 A 116179 T 138294 T 138294 T 138293 T 603412 B2 1046688 A 659289 B2 3524193 A 632195 B2 6834690 A 47343 A3 8707510 A 1284868 C 3750931 D1 3751818 D1 3751818 D1 3751818 D1 3751818 D1 3751819 T2 8718128 U1 287657 T1 329888 A 0287657 A1 0542729 A2	05-09-1989 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1991 08-02-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 11-07-1995 17-01-1995 17-01-1995 20-10-1992 26-01-1993 08-02-1994 22-03-1994 15-06-1996 15-06-1996 15-11-1990 06-05-1988 11-05-1995 13-05-1993 17-12-1992 14-03-1991 15-06-1990 21-02-1989 18-06-1991 09-02-1995 11-05-1995 27-06-1996 26-09-1996 26-09-1996 26-09-1996 01-02-1996 18-08-1994 15-08-1988 26-10-1988 19-05-1993

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internation

ktenzeichen

PCT/DE 03/02011

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4944817	A	EP FI HK	0538244 A2 882881 A ,B, 194796 A	21-04-1993 16-06-1988 01-11-1996
US 5431967	A 11-07-	US U	5296062 A 5076869 A 4944817 A 5382308 A 5284695 A 5156697 A 5182170 A 155381 T 160960 T 643700 B2 6206590 A 2024592 A1 9018138 U1 69031061 D1 69031061 T2 69031808 D1 69031808 T2 714725 T3 0416852 A2 0714725 A1 2104588 T3 2111408 T3 3183530 A 5147587 A	22-03-1994 31-12-1991 31-07-1990 17-01-1995 08-02-1994 20-10-1992 26-01-1993 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1991 08-02-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 15-09-1992